

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004310325

WPI Acc No: 1985-137203/ 198523

XRAM Acc No: C85-059646

XRPX Acc No: N85-103164

Electrochromic compsn. - comprises aq. reaction prod. of high molecular  
sulphonic acid and high molecular viologen derivs.

Patent Assignee: MITSUBISHI ELECTRIC CORP (MITQ ); SH NIPPON DENSHI KOGYO  
(NIDE-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 59217787	A	19841207	JP 8391895	A	19830525	198523 B
JP 89014959	B	19890315	JP 8391895	A	19830525	198914

Priority Applications (No Type Date): JP 8391895 A 19830525

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 59217787	A		4		

Abstract (Basic): JP 59217787 A

Electrochromic material comprises aq. prod. of reaction between  
high molecular sulphonic acid and high-molecularised viologen derivs.  
with conductive powder bonded to viologen gp. on the surface.

USE/ADVANTAGE - Stable, reproducible with high-speed response.

0/1

Title Terms: ELECTROCHROMIC; COMPOSITION; COMPRISE; AQUEOUS; REACT; PRODUCT  
; HIGH; MOLECULAR; SULPHONIC; ACID; HIGH; MOLECULAR; VIOLOGEN; DERIVATIVE

Derwent Class: A85; A89; E19; L03; P81; P85

International Patent Class (Additional): C09K-009/00; G02F-001/17;

G09F-009/30

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-E11; E07-D04; E24-B; E25-E; L03-D01D; L03-D11

Plasdoc Codes (KS): 0037 0203 3002 0231 2018 2483 2500 2555 3278

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 04- 05- 075 231 334 466 470 50& 506 546 57& 623 627 694

\*002\* 014 04- 05- 075 231 334 466 470 50& 506 546 57& 623 627 694

Chemical Fragment Codes (M3):

\*02\* F011 F014 F019 F431 F499 K0 L7 L723 M1 M116 M210 M213 M231 M232 M273

M281 M320 M413 M417 M510 M522 M530 M540 M650 M781 M903 Q318 Q346

Q454 R043

Chemical Fragment Codes (M4):

\*01\* F011 F014 F019 F431 F499 K0 L7 L723 M1 M116 M210 M213 M231 M232 M273

M281 M320 M413 M417 M510 M522 M530 M540 M650 M781 M903 Q346 Q454

R043 W003 W030 W311

Derwent Registry Numbers: 1531-U

AN

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—217787

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 K 9/00  
// G 09 F 9/30

識別記号

庁内整理番号  
6755—4H  
6615—5C

⑬ 公開 昭和59年(1984)12月7日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ⑭ エレクトロクロミック材料

⑯ 特 願 昭58—91895

⑰ 出 願 昭58(1983)5月25日

⑱ 発 明 者 野村健次

尼崎市塚口本町8丁目1番1号  
三菱電機株式会社材料研究所内

⑲ 発 明 者 西岡克典

尼崎市塚口本町8丁目1番1号  
三菱電機株式会社材料研究所内

⑳ 発 明 者 増見達生

尼崎市塚口本町8丁目1番1号  
三菱電機株式会社材料研究所内

㉑ 発 明 者 出口弘子

尼崎市塚口本町8丁目1番1号  
三菱電機株式会社材料研究所内

㉒ 発 明 者 小野博

尼崎市塚口本町8丁目1番1号  
三菱電機株式会社材料研究所内  
㉓ 出 願 人 社団法人日本電子工業振興協会  
東京都港区芝公園3丁目5番8号

㉔ 出 願 人 三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目2  
番3号

㉕ 代 理 人 弁理士 大岩増雄 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

エレクトロクロミック材料

## 2. 特許請求の範囲

(1) 高分子化スルホン酸と高分子化ピオロゲン誘導体とを水溶液で反応させて得られるものと表面にピオロゲン基を結合した導電性粉末とを含有するエレクトロクロミック材料。

## 3. 発明の詳細な説明

この発明は、電圧印加による酸化還元反応により可逆的に発消色する改良されたエレクトロクロミック材料に関する。

エレクトロクロミックディスプレイ(以下ECDと略す)では、透明表示電極と対向電極との間に電圧を印加することにより、透明表示電極で酸化あるいは還元反応が起こり着色パターンが形成され、逆電圧を印加するか透明表示電極と対向電極との間を短絡することにより着色パターンを消色するという機構を利用している。

このような機構で発消色するECDは、受光型

の表示素子として従来から使用されている液晶と比べて視野角の依存性がなく鮮やかな色彩表示により見やすいことや、メモリー機能を持つこと、動作温度範囲が広いこと、大画面化が容易であるなどの多くの優れた特長を有しているために注目されている。

図面に、従来から用いられている一般的なECD素子の構成図を示す。図において(1)はガラス基板、(2)は透明表示電極、(3)は発消色するエレクトロクロミック材料層、(4)は電解質溶液、(5)はスペーサ、(6)は対向電極である。

即ち、各々基板上に形成された透明表示電極(2)と対向電極(6)の間にスペーサ(5)を介在させ、透明表示電極(2)上にエレクトロクロミック材料層(3)を設けてECDセルを構成し、スペーサ(5)と上記両電極間を電解質溶液(4)で満たすことによりECD素子を作成する。ECD素子は一般的に、最初発消色材料が無色又は淡黄色であり、背景板の白色が目視され、白色又は淡黄色である。これに、透明表示電極(2)を負として対向電極(6)との間に1~

AN



例えばポリキシリルビオロゲンなど、高分子化スルホン酸としては例えばポリスチレンスルホン酸などがあるが、これらの種類には限定されない。高分子化ビオロゲンと高分子化スルホン酸との高分子イオンコンプレックスは高分子化ビオロゲンと高分子化スルホン酸ナトリウム塩との各々の水溶液を混合することにより容易に沈澱として得られる。高分子イオンコンプレックスの溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、アセトンなどの有機溶剤と塩酸および水との混合溶媒が用いられる。

この発明のエレクトロクロミック材料は例えば下記の方法により得られる即ち、高分子化ビオロゲンと高分子化スルホン酸との高分子イオンコンプレックスの溶液に上記ビオロゲン基が結合した導電性微粉末を混合して透明表示電極上に塗布して図と同様な構成のECDセルを作成する。このように透明表示電極上に塗布した材料は、溶媒を乾燥除去後は一般の有機溶剤や水には不溶性となり強固な膜を形成する。



(7)

ンにおいて、ビビリジニウム基に結合した炭素鎖の種類により表示色を選択できる。例えば炭素数が8のアルキル基を用いると赤紫色であり、炭素数が4以上多くなるに従い青色になる。またシアノ基やスルホン基などの電子吸引性基のついたフェニルを用いると緑色になる。

このように表示した状態から、表示極を正とする電圧印加または表示極と対向電極を短絡することによりすみやかに消色して元の状態に戻る。

以下この発明を実施例により説明するが、この発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例 1

導電性酸化スズ50gを酸処理したのち十分乾燥し、これとブロモプロピルトリクロシラン15gをベンゼン中で加熱撹拌した。翌日、洗浄後、N-モノプロピル-4,4'-ビビリジニウムブロマイド10gとともにジメチルホルムアミド中70℃で加熱撹拌した。

このように処理した導電性粉末5gと高分子化ビオロゲンとポリスチレンスルホン酸との高分子



(9)

セル内に充填する電解質溶液としては、水またはジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピレンカーボネートなどの有機溶剤、あるいは水と有機溶剤との混合溶剤に0.01~5モル/lの濃度で支持電解質を溶解して用いる。支持電解質の例としては、塩化リチウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、臭化カリウム、硫酸カリウム、硫酸第1鉄、過塩素酸カリウム、過塩素酸リチウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、ホウフツ化カリウム、リン酸カリウム、酢酸カリウムなどが用いられる。

このように構成したECD素子は最初発消色材料が無色であり、導電性微粉末の白色または淡黄色である。これに透明表示電極側を負として対向電極との間に1~2Vの電圧を印加するとコントラストのよい表示が得られる。表示される色調は用いる高分子化ビオロゲンと高分子化スルホン酸の種類および導電性微粉末の表面に結合したビオロゲンの種類により異なる。とくに高分子化ビオロゲンや導電性微粉末の表面に結合したビオロゲ



(8)

イオンコンプレックス1gをジオキサン10ml、水1ml、濃塩酸10mlに溶解、混練し、透明表示電極上に塗布した。これを用いてECDセルを構成、硫酸ナトリウムの0.8mol/l水溶液を注入してECD素子を作成した。

透明表示電極を負として対向電極との間に1.0Vの電圧を印加すると、還元反応を起していることを示す電流が観測され、同時に青紫色のコントラストのよい表示が得られた。この反射率変化は未処理の導電性酸化スズを用いたときは70%であつたのに対して78%に達した。逆方向の電圧印加によりすみやかに元の白色に戻り、この発色-消色の繰返しは安定して行われた。

#### 実施例 2

酸化チタンの表面に酸化スズをコーティングした形の二層構造の導電性微粉末50gとブロモプロピルトリクロシラン15gをベンゼン中で加熱撹拌した。翌日、洗浄後、4,4'-ビビリジン8.12g、テトラメチレンブロマイド4.82gを加えジメチルホルムアミド中で加熱撹拌した。



このように処理した導電性粉末 5 g と高分子化ビオロゲンとポリスチレンスルホン酸との高分子イオンコンプレックス 1 g をジオキサン 10 ml、水 1 ml、濃塩酸 10 ml に溶解、混練し、透明表示電極上に塗布した。これを用いて ECD セルを構成し、硫酸ナトリウムの  $0.8 \text{ mol/l}$  水溶液を注入して ECD 素子を作成した。

透明表示電極を負として対向電極との間に 1.0 V の電圧を印加すると、赤紫色のコントラストのよい表示が得られた。この反射率変化は未処理の導電性微粉末を用いたときは 65 % であつたのに対して 75 % に達した。逆方向の電圧印加によりすみやかに元の白色に戻り、この発色 - 消色の繰返しは安定して行われた。

以上説明したとおり、この発明は高分子化スルホン酸と高分子化ビオロゲン誘導体とを水溶液で反応させて得られるものと表面にビオロゲン基を結合した導電性粉末の含有物を用いることにより種々の色調を有する鮮明な表示、より安定な繰返し表示特性および高速応答性を有するエレクトロ

クロミック材料を得ることが可能となつた。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は一般的 ECD 素子の構成図である。

図において、(1) はガラス基板、(2) は透明表示電極、(3) はエレクトロクロミック材料層、(4) は電解質溶液、(5) はスペーサ、(6) は対向電極である。

代理人 大 岩 増 雄

00

02

